

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2001年9月13日 (13.09.2001)

PCT

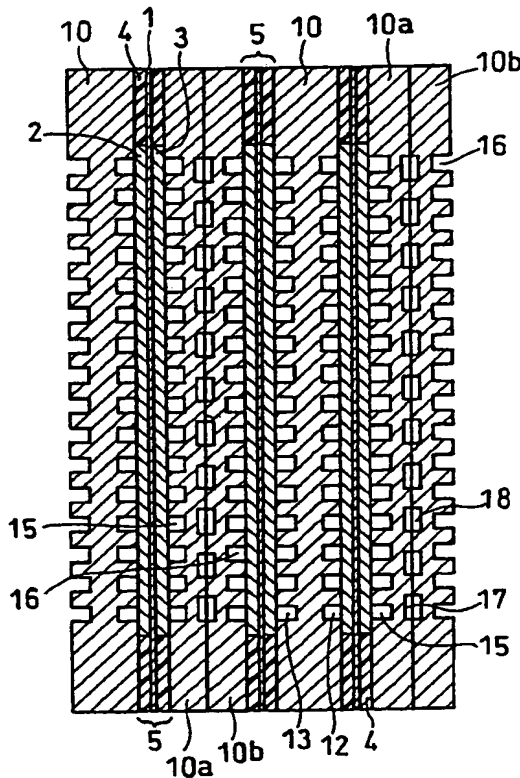
(10) 国際公開番号  
WO 01/67532 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 8/02, 8/10 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/01746
- (22) 国際出願日: 2001年3月6日 (06.03.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- |               |                         |    |
|---------------|-------------------------|----|
| 特願2000-61476  | 2000年3月7日 (07.03.2000)  | JP |
| 特願2000-97303  | 2000年3月31日 (31.03.2000) | JP |
| 特願2000-201163 | 2000年7月3日 (03.07.2000)  | JP |
| 特願2000-253716 | 2000年8月24日 (24.08.2000) | JP |
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本雅夫 (YAMAMOTO, Masao) [JP/JP]; 〒596-0825 大阪府岸和田市土生町672-3 Osaka (JP). 新倉順二 (NIKURA, Junji) [JP/JP]; 〒573-0157 大阪府枚方市藤阪元町2-27-15 Osaka (JP). 長谷伸啓 (HASE, Nobuhiro) [JP/JP]; 〒572-0055 大阪府寝屋川市御幸東町3-14 松風寮545 Osaka (JP). 羽藤一仁 (HATOH, Kazuhito) [JP/JP]; 〒536-0015 大阪府大阪市城東区新喜多1-2-7-2610 Osaka (JP). 行天久朗 (GYOTEN, Hisaaki) [JP/JP]; 〒575-0013 大阪府四条畷市田原台3-10-2 Osaka (JP). 小原英夫 (OHARA, [続葉有])

(54) Title: POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(54) 発明の名称: 高分子電解質型燃料電池およびその製造方法

包袋済



(57) Abstract: A polymer electrolyte fuel cell comprises an electrolyte film-electrodes joined body in which a polymer electrolyte film is sandwiched by an anode and a cathode, and electrically conductive separator plates made of carbon on the anode side and on the cathode side having passages for feeding a fuel gas to the anode and an oxidizing agent gas to the cathode, respectively. Since the conductive separator plates made of carbon have poor wettability with water, generated water and humidifying water stagnate in the gas passages in the surfaces of the separator plates to cause nonuniform gas distribution to the cells, resulting in a problem of causing variation of performance. Water stagnation in the gas passages by using conductive separator plates containing conductive carbon having a hydrophilic functional group for at least a part of the gas passage is prevented.

[続葉有]

WO 01/67532 A1



Hideo) [JP/JP]: 〒576-0016 大阪府交野市星田7-67-4 Osaka (JP). 神原輝壽 (KANBARA, Teruhisa) [JP/JP]: 〒563-0021 大阪府池田市畑1-8-13 Osaka (JP). 山崎達人 (YAMAZAKI, Tatsuto) [JP/JP]: 〒570-0021 大阪府守口市八雲東町2-23-14-406 Osaka (JP).

(74) 代理人: 石井和郎 (ISHII, Kazuo): 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

本発明は、高分子電解質膜を挟むアノードおよびカソードを含む電解質膜-電極接合体、アノードおよびカソードにそれぞれ燃料ガスおよび酸化剤ガスを供給するガス流路を有するアノード側およびカソード側のカーボン製導電性セパレータ板を具備する高分子電解質型燃料電池に関する。

カーボン製導電性セパレータ板は、水に対する濡れ性が悪い。そのため、セパレータ板表面のガス流路に生成水や加湿水が停滞してセル間のガス分配が不均一になり、性能のバラツキを招く不都合があった。

本発明は、ガス流路の少なくとも一部に、親水性官能基を有する導電性カーボンを含む導電性セパレータ板を用いることにより、ガス流路に水が停滞するのを防止することとした。

## 明 細 書

## 高分子電解質型燃料電池およびその製造方法

## 技術分野

本発明は、ポータブル電源、電気自動車用電源、家庭内コージェネレーションシステム等に使用される高分子電解質を用いた燃料電池、特にその導電性セパレータ板の改良に関する。

## 背景技術

高分子電解質を用いた燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと、空気など酸素を含有する酸化剤ガスとを、電気化学的に反応させることで、電力と熱とを同時に発生させる。この燃料電池は、基本的には、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜、および高分子電解質膜の両面に形成された一対の電極、すなわちアノードとカソードから構成される。前記の電極は、通常、白金族金属触媒を担持したカーボン粉末を主成分とし、高分子電解質膜の表面に形成される触媒層、およびこの触媒層の外面に形成される、通気性と電子伝導性を併せ持つ拡散層からなる。

電極に供給される燃料ガスおよび酸化剤ガスが外にリークしたり、二種類のガスが互いに混合したりしないように、電極の周囲には高分子電解質膜を挟んでガスケットが配置される。このガスケットは、電極及び高分子電解質膜と一体化してあらかじめ組み立てられる。これをMEA（電解質膜－電極接合体）と呼ぶ。MEAの外側には、これを機械的に固定するとともに、隣接したMEAを互いに電氣的に直列に接続するための導電性のセパレータ板が配置される。セパレータ板のMEAと接触する部分には、電極面に反応ガスを供給し、生成ガスや余剰ガスを運び

去るためのガス流路が形成される。ガス流路は、セパレータ板と別に設けることもできるが、セパレータ板の表面に溝を設けてガス流路とする方式が一般的である。

これらの溝に燃料ガスおよび酸化剤ガスを供給するためには、燃料ガスおよび酸化剤ガスをそれぞれ供給する配管を、使用するセパレータ板の枚数に分岐し、その分岐先を直接セパレータ板の溝につなぐ配管治具が必要となる。この治具をマニホールドと呼び、上記のような燃料ガスおよび酸化剤ガスの供給配管から直接つなぎ込むタイプを外部マニホールドと呼ぶ。このマニホールドには、構造をより簡単にした内部マニホールドと呼ぶ形式のものがある。内部マニホールドとは、ガス流路を形成したセパレータ板に、貫通した穴を設け、ガス流路の出入り口をこの穴まで通し、この穴から直接燃料ガスおよび酸化剤ガスを供給するものである。

燃料電池は、運転中に発熱するので、電池を良好な温度状態に維持するために、冷却水等で冷却する必要がある。通常、1～3セル毎に、冷却水を流す冷却部が設けられる。冷却部をセパレータ板とセパレータ板との間に挿入する形式と、セパレータ板の背面に冷却水流路を設けて冷却部とする形式とがあり、後者が多く利用される。これらのMEAとセパレータ板および冷却部を交互に重ねて10～400セル積層し、その積層体を集電板と絶縁板を介して端板で挟み、締結ボルトで両端から固定するのが一般的な積層電池の構造である。

このような高分子電解質型燃料電池に用いるセパレータ板は、導電性が高く、かつ燃料ガスに対して高い気密性を持ち、更に水素／酸素を酸化還元する際の反応に対して高い耐食性、即ち耐酸性を持つ必要がある。このような理由で従来のセパレータ板は、グラッシーカーボン板または樹脂含浸黒鉛板等の表面に切削加工でガス流路を形成したり、またガス

流路溝を形成したプレス金型にバインダーと共に膨張黒鉛粉末を入れ、これをプレス加工した後、加熱処理することで作製していた。

以上のように、セパレータ板をグラッシーカーボン板や樹脂含浸黒鉛板の切削で作る方法では、グラッシーカーボン板や樹脂含浸黒鉛板の材料コストそのものが高価である上に、これを切削するためのコストを引き下げることにも困難である。膨張黒鉛をプレス加工したものは、材料の力学的強度を高めることが難しく、特に電気自動車の動力源として用いるときは、走行中の振動や衝撃で、亀裂を生じることもある。また、ガス透過性をなくすことが難しいという問題もある。

さらに、これらのカーボン製セパレータ板は、その導電材に用いられる黒鉛が、本来疎水性であるため、電池の電極反応で発生した生成水に対して濡れ性が悪い。そのため、セパレータ板表面のガス流路が生成水で目づまりを起こす、いわゆるフラッディングの問題がある。燃料電池を数多く直列に積層した場合は、セパレータ板表面の生成水による濡れ性が悪いために、積層したセル間のガス分配が不均一になり、性能のバラツキを招くという問題もある。

高分子電解質型燃料電池は、高分子電解質膜の比抵抗を小さくして発電効率を高く維持するために、通常50～100℃、好ましくは70～90℃の運転温度で用いられる。そして、高分子電解質膜は、飽和に含水させることにより比抵抗が小さくなり、膜は水素イオン伝導性電解質として機能する。したがって、燃料電池の発電効率を維持するためには、膜の含水状態を飽和に維持することが必要となる。このため、反応ガスに水を供給して反応ガスの湿度を高めて燃料電池へ供給することにより、膜からガスへの水の蒸発を抑えて膜の乾燥を防止する方法が採用されている。

しかし、燃料電池の発電に際して、反応生成物として水が生成され、

この反応生成水は余剰の反応ガスとともに燃料電池の外部に排出される。このため、セル内の反応ガスに含まれる水分の量が、反応ガスの流れ方向の上流側と下流側とで差異を生じ、反応ガスの上流側すなわち入口側に比べ、下流側すなわち出口側で反応生成水に相当する量だけ多量に水分が含まれることになる。

そのため、膜の含水状態を飽和に維持するために、飽和状態に加湿した反応ガスをセルに供給すると、出口側では水蒸気が過飽和状態となり、水滴となって混在することになる。また、前記水蒸気は、反応ガスの流通路となるセパレータ板のガス流通溝の内側に水滴となって停滞し、さらに、通路を塞いでガスの流れを阻害する事態をもたらしたり、反応ガスの供給量が不足したり、電池特性を低下させたりすることもある。

また、ガス流通溝の幅が大きい場合、MEAがガス流通溝に変形して垂れ下がってしまい、ガス流通溝を塞いでガスの流れを阻害し、反応ガスの供給量が不足したり、電池特性を低下させる可能性がある。

高分子電解質型燃料電池において主要な役割を有する高分子電解質膜には、現在、イオン交換膜が用いられている。イオン交換膜は、金属イオンが存在すると、膜内のプロトンと置換してこれを捕捉する性質がある。そして、金属イオンを捕捉すると、膜内を移動するプロトンが減少するため、イオン伝導の抵抗が上昇し、燃料電池としての性能は低下する。従って、燃料電池は、金属イオンが電解質膜に到達することがないような構成とされる。

燃料電池を用いたシステムにおいては、通常、冷媒は配管によって燃料電池積層体から外部の熱交換器に運ばれ、再度燃料電池積層体に戻される。熱交換器は、一般に熱伝導の高い材料、銅やアルミニウムなどの金属材料で構成される。これらの材料は腐食しやすい。従って、冷媒が水であるような場合には、特に腐食が起こりやすく、冷却水中の金属イ

オン濃度は無視できない程度にまで上昇する。

樹脂およびカーボンの混合物から構成されるセパレータ板は、極めて微細な間隙がカーボン粒子間に存在するため、完全な気密性はない。例えば、窒素のガス透過係数としては  $1 \times 10^{-18} \sim 2 \times 10^{-15} \text{mol/m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  程度の値を有する。

従って、樹脂およびカーボンの混合物からなるセパレータ板に冷媒の流路を設けた場合、冷媒およびそれに溶解している金属イオンは、極めて微量ずつではあるが、セパレータ板の壁面を透過する。特に、燃料電池が動作している場合には、温度が上昇している。さらに、冷媒を狭い流路内を循環させるためにある程度の圧力がかかっている。そして、多くの場合、冷媒の圧に比べると燃料ガスおよび酸化剤ガス側の圧力が低く、冷媒をガス流路側に押し出す力が働く。これらのために、セパレータ板を透過する量は増加する。

冷媒がカーボン成形体に存在する微小な間隙や細孔を通じてガス流路側に浸出すると、これが水の場合には過剰な加湿となり、場合によっては水滴の発生によって、ガスの円滑な流れが阻害されることとなる。冷媒がオイル等の場合には、電極表面に付着することにより、電極の機能が阻害されるなどの燃料電池への好ましくない影響が出てくる。

燃料電池の耐用年数は、コージェネレーションシステム等では5～10年とかなり長い年数である。このため極めて微量な冷媒の透過であっても、長期の間には冷媒に含有される不純物、例えば金属イオンが冷媒の流路からガス流路に侵入し、最終的には高分子電解質膜内に取り込まれて性能低下を引き起こすこととなる。

冷媒は、燃料電池積層体のほぼ全体に循環するため、燃料電池自身の発電によって冷媒と接する構成部材は冷媒に対して少なからぬ電位を有する状態となる。この電位は、燃料電池積層体の部位によって異なるが、

数十セルを積層した場合においても、冷媒にイオン伝導性があれば何らかの電気化学的反応による腐食が発生するには十分なものであり、構成部材が何らかの形で溶出、腐食してくる可能性が極めて大きい。こうした現象は、セパレータ板がカーボンと樹脂で構成されている場合でも無視できない。

このため、冷媒のイオン伝導性の管理は重要であり、水を使用する場合には燃料電池システム動作中に不可避免的に上昇するイオン伝導性を低く維持するために、冷却水の循環経路内にイオン交換樹脂を設置し、イオン伝導性の上昇を抑制することが行われる場合もある。しかし、この方法も完全なものとは言えず、冷却水の温度が高くなると、イオン交換樹脂の使用には厳しい条件となるため、性能や耐久性上の問題が出てくる上、定期的にイオン交換樹脂を交換する必要があるというデメリットがある。

本発明は、ガス流路の少なくとも一部が導電性カーボンを含む成形体からなる導電性セパレータ板を改良して、セパレータ板表面のガス流路に生成水や加湿水が停滞してセル間のガス分配が不均一になり、性能のバラツキを招くことを防止することを目的とする。

本発明は、また、ガス流路溝の下流側に発生した水滴を効率よく燃料電池の外部に排出する手段を提供し、反応ガスを安定して均一に流通させる高分子電解質型燃料電池を実現することを目的とする。

本発明は、さらに、冷媒の流路側からセパレータ板を透過してガス流路側へ冷媒が浸出するのを防止し、冷媒に含まれ金属イオンなどが電解質膜に達して電池性能を低下させるのを防止することを目的とする。

#### 発明の開示

本発明は、高分子電解質膜を挟むアノードおよびカソードを含む電解



質膜－電極接合体、前記アノードに燃料ガスを供給するガス流路を有するアノード側導電性セパレータ板、前記カソードに酸化剤ガスを供給するガス流路を有するカソード側導電性セパレータ板、特定のアノード側導電性セパレータ板とカソード側導電性セパレータ板との間に形成された冷媒の流路、並びに前記各ガス流路および冷媒の流路に燃料ガス、酸化剤ガスおよび冷媒をそれぞれ供給する手段を具備する高分子電解質型燃料電池であって、前記導電性セパレータ板は、前記ガス流路の少なくとも一部に、親水性官能基を有する導電性カーボンを含む高分子電解質型燃料電池に関する。

前記導電性セパレータ板は、ガス流れの下流側におけるガス流路を構成する溝の数が上流側より多いことが有効である。

前記冷媒の流路を有するセパレータ板は、前記冷媒の流路の表面に冷媒不透過性の膜を有することが好ましい。

本発明の好ましい態様において、前記導電性セパレータ板は、表面の少なくとも一部に親水性官能基を有する導電性カーボンおよびバインダーを含む混合物の成形体からなる。

本発明の他の好ましい態様において、前記導電性セパレータ板は、導電性カーボンおよびバインダーを含む混合物の成形体からなり、そのガス流路の少なくとも一部に親水性基が付与されている。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は本発明の適用される高分子電解質型燃料電池の代表的な構造を示す縦断面図である。

図 2 は本発明の一実施例で用いたセパレータ板のカソード側の正面図である。

図 3 は他の実施例で用いたセパレータ板の一部を切り欠いた正面図で

ある。

図 4 は図 3 の IV-IV 線断面図である。

図 5 は他の実施例におけるセパレータ板の斜視図である。

図 6 はさらに他の実施例におけるセパレータ板の斜視図である。

図 7 は他の実施例のセパレータ板の要部の拡大図である。

図 8 は冷媒流路を有するセパレータ板の冷媒流路内面に塗膜を形成する模様を示す斜視図である。

図 9 は他の実施例において積層電池のセパレータ板の冷媒流路内面に塗膜を形成する模様を示す斜視図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の高分子電解質型燃料電池は、ガス流路の少なくとも一部に、親水性官能基を有する導電性カーボンを含む導電性セパレータ板を具備する。

この導電性セパレータ板は、表面の少なくとも一部に親水性官能基を有する導電性カーボンおよびバインダーを含む混合物を成形してつくることができる。導電性セパレータ板をつくる他の方法は、導電性カーボンおよびバインダーを含む混合物の成形体を加工してガス流路を形成し、そのガス流路の少なくとも一部に親水性基を付与する方法である。

前者の方法において、あらかじめ表面に親水性官能基を付与されたカーボン粒子および／またはカーボン繊維に、樹脂またはエラストマーなどのバインダーを混合する。親水性を付与されたカーボンは、樹脂またはエラストマーとの接触角が小さいので、十分に混合され、得られる成形体の機械的強度を向上することができる。このため、バインダーの混合量を少なくしても、型成形を容易にすることができる。また、これにより、成形体中のカーボン充填量を増すことができるため、成形体の導

電性を向上することができる。同じ理由により、成形体中のカーボンの最密充填が可能となるため、ガス透過性を小さくすることもできる。

これらの方法により製造されるセパレータ板は、従来のグラッシーカーボン板や樹脂含浸黒鉛板の切削加工により製造されるものに比べてコストを低下させることができる。また、耐振動性および耐衝撃性を有するから、自動車の動力源として有効である。

カーボン粒子またはカーボン繊維の表面に親水性官能基を付与する方法としては、カーボン粒子またはカーボン繊維を酸化処理する方法が有効である。具体的には、空気中等の酸素を含む酸化雰囲気中で400℃～600℃程度の温度で短時間焼成処理する方法、カーボン粒子またはカーボン繊維をオゾン雰囲気中で処理する方法、プラズマ処理する方法、硝酸等の酸溶液に浸漬処理し水洗する方法、過酸化水素水水溶液で処理し水洗する方法などである。カーボン成形体の表面に親水性基を付与するにも前記と同様の方法を適用することができる。

以上のように本発明による導電性セパレータ板は、そのガス流路の少なくとも一部に親水性官能基を有するから、水との接触角が小さくなる。このため、セパレータ板のガス流路表面の水への濡れ性が良くなり、積層した電池間のガス分配が不均一になった場合でも、積層した電池間の性能のバラツキを低減できる。特に、高電流密度における発電時に生成水の除去をスムーズに行うことができるため、電池特性が向上する。

本発明の導電性セパレータ板は、そのガス流路内面に、径または幅が平均50μm～1mmの凹部または凸部を設けることにより、セパレータ板のガス流路の親水性をさらに向上することができる。これにより、セパレータ板表面の生成水による濡れ性が一層向上し、電池間のガス分配をより均一化し、電池毎の性能バラツキを低減することができる。

さらに、セパレータ板表面の生成水による濡れ性が向上することによ

り、特に高い電流密度で運転する時に、セパレータ板内に滞留する生成水をスムーズに除去し、電池性能の低下を抑えることができる。ただし、この効果はセパレータ板を構成する材料が持つ水との接触角が、90度より小さい時に発揮する。すなわち、セパレータ板を構成する材料が持つ水との接触角が90度以上であり、セパレータ板の構成材料が撥水性を有するとき、セパレータ板のガス流路に凹凸を設けると、逆にセパレータ板の撥水性が向上し、逆効果となる。そこで、セパレータ板を構成するカーボン粒子またはカーボン繊維の表面に親水性官能基を付与し、カーボン粒子またはカーボン繊維と水との接触角を小さくすることが、親水化の効果的な構成となる。

セパレータ板のガス流路に凹凸を設けるための手法としては、カーボンおよびバインダーの混合物を成形するための型に、凹凸部分を設けるのが最も簡便である。成形用型に設ける凹部または凸部を、逆円錐形状、逆多角錐形状、逆円錐台形状または逆多角錐台形状にすることで、成形した際のセパレータ板の型からの離型性を向上することができる。この凹部または凸部の径または幅を平均50 $\mu$ m $\sim$ 1mm、好ましくは平均100 $\mu$ m $\sim$ 1mmにすることで、導電性セパレータ板のガス流路の親水性が効果的に向上する。

図1は本発明が適用される燃料電池の代表的な構造を示す。

高分子電解質膜1、電解質膜1を挟むアノード2およびカソード3、並びに電解質膜の周縁部に配したガスケット4から構成されるMEA5が導電性セパレータ板10を介して積層される。導電性セパレータ板10は、そのアノード側およびカソード側にそれぞれ燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路12および13を有し、アノード側セパレータ板およびカソード側セパレータ板を兼ねている。燃料電池を冷却するために、冷媒の流路を有するセパレータ板も使用される。図1の例では、一方の面

に燃料ガスの流路 15 を有し、他方の面に冷媒の流路 17 を有するアノード側セパレータ板 10 a と、一方の面に酸化剤ガスの流路 16 を有し、他方の面に冷媒の流路 18 を有するカソード側セパレータ板 10 b とを、流路 17 と 18 が向き合うように接合したものが示されている。

図 2 は、本発明による導電性セパレータ板の代表的な例を示す。

このセパレータ板 20 は、カーボンおよびバインダーの混合物を成形したものであり、酸化剤ガスの入り口側および出口側の各 4 個のマニホルド穴 21、燃料ガスの入り口側および出口側の各 3 個のマニホルド穴 22、および冷却水の入り口側および出口側の各 6 個のマニホルド穴 23 を有する。このセパレータ板のカソードと対向する面には、入り口側および出口側のマニホルド穴 21 同士を連絡する凹部 24 を有し、この凹部内に平行する複数のリブ 25 が設けられ、これらのリブ間にガス流路 26 が形成されている。このセパレータ板の背面には、同様にして、燃料ガスの入り口側および出口側のマニホルド穴 22 同士を連絡する複数のガス流路が形成されている。また、同様にして一方の面に酸化剤ガスの流路を形成し、他方の面に冷却水の流路を形成したセパレータ板と、一方の面に燃料ガスの流路を形成し、他方の面に冷却水の流路を形成したセパレータ板とを、冷却水の流路が向き合うようにして組み合わせることにより、冷却部が構成される。

図 3 は、絶縁板に、導電性のカーボンを含むリブ部片を組み合わせた別のタイプの導電性セパレータ板を示す。

このセパレータ板 30 は、酸化剤ガスのマニホルド穴 31、燃料ガスのマニホルド穴 32、冷却水のマニホルド穴 33、酸化剤ガスのマニホルド穴 31 同士を連絡する凹部 34、および凹部 34 に表裏に貫通する透孔 27 の列を設けた絶縁板 28 に、導電性カーボンを含むリブ片 35 を一体に成形したものである。リブ片 35 は一方の面においては、酸化

剤ガスの流路を形成し、他方の面においては、燃料ガスまたは冷却水の流路を形成する。リブ片35は、導電性カーボンおよびバインダーの混合物を絶縁板に成形することによって一体に結合される。

この構成によれば、絶縁板に高い強度のもの、例えばポリイミドなどのエンジニアリングプラスチックを用いることにより、セパレータ板の厚みを薄くすることができる。

エンジニアリングプラスチックとしては、後述の実施例で用いた液晶ポリマーの他に、ポリプロピレン、スチレン系樹脂、変性ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエステルなどを用いることができる。

次に、導電性セパレータ板のガス流路を構成する溝の構造について説明する。

本発明の好ましい態様において、ガス流路溝は、ガス流れの下流側において上流側より数が多い。

このガス流路溝の数を下流側において多くする一手段として、ガス流路溝の少なくとも一部に突起部が設けられ、この突起により前記ガス流路溝が複数に分岐されている。

前記突起部は、その、ガスの流れに垂直な断面積が、下流に向かうにしたがって大きくなることが有効である。

前記突起部は、電気伝導性であることが有効である。

他の形態においては、前記突起部は、シリコンゴムからなることが有効である。

前記突起部は、その高さがガス流路溝の深さより低く、従って前記突起部の上面をガスが流通するようにすることが有効である。

他の好ましい態様において、導電性セパレータ板のガス流路溝が、撥水性を有し、ガス流の上流部よりも下流部の方が撥水性の高いことが有

効である。

ここで、前記突起部は、セパレータ板と同じ材料で構成されていてもよい。この場合は、突起部を有する形状のセパレータ板を一体成形により作製することができる。

前記突起部は、従来の形状を有するセパレータ板を作製した後に、後付けしてもよい。この場合、突起部を構成する材料としては、流通するガスによって劣化しないものであれば特に制限はなく、例えばアクリル樹脂またはシリコンゴムなどがあげられる。単電池間の接触抵抗を上げないために、突起部に導電性を付与するのが好ましい。導電性を付与するには、例えば導電性フィラーを突起部を形成する材料に混合すればよい。

セパレータ板のガス流路溝を上記の構成にすることで、特に水滴が滞留しやすい下流側で生成水の排水効率が向上し、反応ガスが安定して流通するようになり、燃料電池の性能の低下を抑えることが可能になる。

このような効果は、以下の作用により得られる。つまり、上記のようにガス流路溝は、ガス流れの下流側において上流側より数が多いことにより、下流側におけるガス流路溝の断面積が小さくなるために、水滴が滞留する下流側で単位面積当たりのガス流量が増大することになる。その結果、増大したガス流量によって水滴の排水効率が上昇し、水滴がガス流路溝に留まることなく、所定の出口まで導かれる。水滴が下流側においてより停滞しやすいことを考慮すると、突起部の占有断面積が下流側に向かうほど大きくなる構成とすれば、さらに排水効率が向上する。

この突起部に導電性をもたせると、セパレータ板自体の導電性を低下させることがなく電池性能への影響はない。突起部が導電性を有していなくても、上記突起部の高さを低くすれば、突起自体の非導電性はセパレータ板自体の導電性に直接寄与しないので、電池性能に影響すること

はない。

セパレータ板の下流側におけるガス流路溝の内面を撥水処理した場合、排水効率はさらに向上する。これは、ガス流路溝の内面に対する水滴の接触角が大きくなるために、ガス流路溝に対する密着性が低下し、水滴のガス流路溝の内面への束縛力が緩和されるためである。

次に、本発明の好ましい態様において、冷媒、代表的には水、の流路を有する導電性セパレータ板は、前記冷媒の流路の内面に冷媒不透過性の膜を有する。この冷媒不透過性の膜は、次のようにして形成することができる。

まず、セパレータ板の冷媒の流路内に、塗料を流して流路の内壁面に塗料を塗着した後、前記塗料を乾固させ、冷媒の透過しにくい塗膜を形成する。この塗膜によって、冷媒およびこれに含まれる金属イオンがガス流路側へ浸出するのを防止することができる。

上記のような塗膜を冷媒の流路内面に形成する好ましい方法の1つは、燃料電池の積層体を組み立てる工程、前記積層体に締結圧をかけた状態において、前記冷媒の流路に非伝導性重合体のプレポリマーを注入して流路の内面に塗着する工程、前記のプレポリマーを排出した後、前記塗着されたプレポリマーを固化する工程からなる。

以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。ここに用いられた構造図は理解を容易にするためのものであって、各要素の相対的な大きさや位置関係は必ずしも正確ではない。

#### 実施例 1

まず、アセチレンブラック粉末に、平均粒径が約 30 Å の白金粒子を重量比 75 : 25 の割合で担持した電極触媒を調製した。この触媒粉末のイソプロパノール分散液に、パーフルオロカーボンスルホン酸粉末を



エチルアルコール分散液を混合して、触媒ペーストを作製した。

一方、電極の支持体になるカーボンペーパーを撥水処理した。外寸  $16\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ 、厚み  $360\text{ }\mu\text{m}$  のカーボン不織布（東レ（株）製 TGP-H-120）を、フッ素樹脂の水性ディスパージョン（ダイキン工業（株）製ネオフロンND1）に含浸した後、乾燥し、 $400^\circ\text{C}$  で30分間加熱して撥水性を与えた。このカーボン不織布の一方の面に、触媒ペーストをクリーン印刷法で塗布して触媒層を形成した。触媒層の一部は、カーボン不織布の中に埋まり込んでいた。このようにして白金を  $0.5\text{ mg/cm}^2$ 、パーフルオロカーボンスルホン酸を  $1.2\text{ mg/cm}^2$  の割合で含む電極を得た。

次に、外寸が  $20\text{ cm} \times 32\text{ cm}$  の水素イオン伝導性高分子電解質膜の裏表両面に、一对の電極を触媒層が電解質膜の側に接するようにホットプレスで接合した。これを電解質膜－電極接合体（MEA）とする。ここでは、水素イオン伝導性高分子電解質は、パーフルオロカーボンスルホン酸を  $50\text{ }\mu\text{m}$  の厚みに薄膜化したものを用いた。

次に、導電性セパレータ板について説明する。

まず、平均粒径が約  $10\text{ }\mu\text{m}$  の人造黒鉛粉末と、繊維状グラファイト（平均直径  $50\text{ }\mu\text{m}$ 、平均長  $0.5\text{ mm}$ ）とをオゾン発生器の中に入れ、攪拌しながら30分間オゾン雰囲気中で紫外線を照射した。前記の処理をした人造黒鉛粉末および繊維状グラファイトの表面を分析したところ、カーボン表面には、親水性官能基であるカルボニル基およびヒドロキシ基が確認された。

次に、上述のオゾン処理をした人造黒鉛粉末50重量部、および繊維状グラファイト38重量部に、熱硬化性フェノール樹脂12重量部を押し出し混練機で混練した。この混練粉末をガス流路用溝、冷却水流路用溝およびマニホールド穴を成形するための加工を施した金型に投入し、

ホットプレスして図2に示すようなセパレータ板を成形した。ホットプレスの条件は、金型温度150℃、圧力100 kg/cm<sup>2</sup>で10分間とした。得られたセパレータ板は、外寸が20 cm×32 cm、厚みが1.3 mm、ガス流路および冷却水流路の深さが0.5 mmであった。従って、セパレータ板の最も肉薄部の厚みは0.3 mmである。オゾン処理によって表面に親水性官能基を付与されたカーボン粉末およびグラファイト繊維は、バインダーのフェノール樹脂とのなじみがよく、三者の混練物のホットプレスにより、緻密で高強度のセパレータ板を得ることができた。

得られたセパレータ板の厚み方向の導電性は、 $5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 、密度は1.98 g/ml、Heガスによる気体透過度は $2.1 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、曲げ強度は70 MPaであった。

また、同じ金型を用いて無処理のカーボン粉末およびグラファイト繊維に、フェノール樹脂を混合した場合には、それらのなじみが悪いため、フェノール樹脂の混入割合を30重量%以上にしなければ、セパレータ板の最も肉薄部の厚みを0.3 mmまで低減できなかった。従って、無処理のカーボン粉末およびグラファイト繊維を用いた場合には、フェノール樹脂の添加量が多いため、導電性が悪く、厚み方向の導電性は $15 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ であった。

また、無処理の人造黒鉛粉末50重量部および繊維状グラファイト38重量部に、フェノール樹脂12重量部を混合して、セパレータ板を成形した場合には、薄くしすぎると割れなどが発生し成形できなかった。そのため、得られたセパレータ板は、外寸が20 cm×32 cm、厚みが2.2 mm、ガス流路および冷却水流路の深さが0.5 mmであった。従って、セパレータ板の最も肉薄部の厚みは1.2 mmであった。このセパレータ板の厚み方向の導電性は、 $10 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 、密度は

1.  $75 \text{ g/m}^2$ 、Heガスによる気体透過度は  $3.8 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、曲げ強度は  $30 \text{ MPa}$  であった。

上記のMEAの水素イオン伝導性高分子電解質膜に、冷却水と燃料ガス及び酸化剤ガス流通用のマニホールド穴を形成した。これらの穴は図2に示したセパレータ板と同じ位置で同じ大きさとした。本実施例では、ガスケットを使用しなかったが、電極の周縁部において電解質膜に接してガスケットを配することもできる。

このようにして一方の面に酸化剤ガスの流路を形成し、他方の面に燃料ガスの流路を形成したセパレータ板2枚の間にMEAシートを挿入して単電池とした。そして、2セル毎に、背面に冷却水の流路を形成したアノード側セパレータ板およびカソード側セパレータ板を挟み込んで100セル積層の電池スタックを組み立てた。電池スタックの両端部には、ステンレス鋼製の集電板、電気絶縁板、および端板をそれぞれ重ね、両端板を締結ロッドで固定した。締結圧はセパレータ板の面積当たり  $15 \text{ kgf/cm}^2$  とした。

このように本実施例のセパレータ板aを用いた高分子電解質型燃料電池を、 $80^\circ\text{C}$ に保持し、アノードに $75^\circ\text{C}$ の露点となるよう加湿・加温した水素ガスを、カソードに $65^\circ\text{C}$ の露点となるよう加湿・加温した空気をそれぞれ供給した。その結果、電流を外部に出力しない無負荷時には、 $96 \text{ V}$ の電池開放電圧を示した。積層電池全体の内部抵抗を測定したところ、約  $45 \text{ m}\Omega$  であった。

この電池を燃料利用率85%、酸素利用率50%、電流密度  $0.7 \text{ A/cm}^2$  の条件で連続発電試験を行い、出力特性の時間変化を計測した。その結果、本実施例の電池は、8000時間以上にわたって約  $14 \text{ kW}$  ( $62 \text{ V} - 224 \text{ A}$ ) の電池出力を維持することが確認された。

### 比較例 1

無処理の人造黒鉛粉末 50 重量部および繊維状グラファイト 30 重量部に、フェノール樹脂 20 重量部を混合し、この混合物を成形して、実施例 1 と同様にしてセパレータ板 a' を作製した。得られたセパレータ板は、外寸が 20 cm × 32 cm、厚みが 1.8 mm、ガス流路および冷却水流路の深さが 0.5 mm であった。従って、セパレータ板の最も肉薄部の厚みは 0.8 mm であった。

この電池を実施例 1 と同様の連続発電試験を行い、出力特性の時間変化を計測した。その結果、比較例 1 の電池は、初期の 1 ～ 3 時間程度は約 12.8 kW (57 V - 224 A) の電池出力を維持した。しかし、その後から、特に両端近辺の電池の電圧が変動を始め、両端近傍の電池に濡れすぎによるフラッディング現象が確認された。さらに 3 ～ 5 時間経過後以降は、発電電圧が 0 V 以下まで変動するセルが発生し、運転を継続することが不可能となった。

### 実施例 2

まず、外寸が 20 cm × 32 cm、厚みが 1.6 mm のアモルファスカーボン板を用意した。これに、実施例 1 と同一の形状となるよう切削加工を施して、導電性セパレータ板とした。従って、ガス流路および冷却水流路の深さが 0.5 mm であるため、セパレータ板の最も肉薄部の厚みは 0.6 mm である。

このセパレータ板を、空気雰囲気中、500℃で30分間焼成して、セパレータ板の表面に親水性官能基を付与した。このセパレータ板 b の表面を分析したところ、カルボニル基およびヒドロキシ基が確認された。

この酸化物官能基を表面に付与したセパレータ板の、厚み方向の導電性、密度、He ガスによる気体透過度、および曲げ強度は、酸化処理前

と変わらなかった。

このようにして作製したセパレータ板を用い、実施例 1 と同様にして 100 セル積層の電池スタックを作製した。締結圧はセパレータ板の面積当たり  $10 \text{ kgf/cm}^2$  とした。

この電池を実施例 1 と同条件下で連続発電試験を行ったところ、8000 時間以上にわたって約  $14 \text{ kW}$  ( $62 \text{ V} - 224 \text{ A}$ ) の電池出力を維持した。

### 比較例 2

外寸が  $20 \text{ cm} \times 32 \text{ cm}$ 、厚みが  $1.6 \text{ mm}$  のアモルファスカーボン板に、実施例 1 と同一の形状となるよう切削加工を施した。セパレータ板  $b'$  のガス流路の凹部表面または凹部底面の表面粗さが平均  $6.3 \mu\text{m}$  以下になるよう加工した。得られたセパレータ板の厚み方向の導電性は、 $4 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 、密度は  $1.5 \text{ g/ml}$ 、He ガスによる気体透過度は  $1.8 \times 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、曲げ強度は約  $100 \text{ MPa}$  であった。

この電池を実施例 1 と同じ条件で連続発電試験を行ったところ、初期の 1 時間程度は約  $14 \text{ kW}$  ( $62 \text{ V} - 224 \text{ A}$ ) の電池出力を維持した。しかし、1～2 時間経過後から、特に両端近辺の電池の電圧が変動を始め、両端近傍の電池に濡れすぎによるフラッディング現象が確認された。さらに 2～3 時間経過した後は、発電電圧が  $0 \text{ V}$  以下まで変動するセルが発生し、運転を継続することが不可能となった。

### 実施例 3

まず、人造黒鉛粉末（平均粒径約  $10 \mu\text{m}$ ）および繊維状グラファイト（平均直径  $50 \mu\text{m}$ 、平均長  $0.5 \text{ mm}$ ）を  $2 \text{ N}$  硝酸水溶液中に投入

し、30分間攪拌した後、蒸留水で十分に洗浄した。この酸化処理後の人造黒鉛粉末および繊維状グラファイトの表面を分析したところ、カルボニル基およびヒドロキシ基が確認された。

次に、酸化処理した人造黒鉛粉末50重量部、および繊維状グラファイト38重量部に、熱硬化性フェノール樹脂12重量部を加え、押し出し混練機で混練した。この混練物を金型に投入し、ホットプレスした。ホットプレス条件は、金型温度150℃、圧力100kg/cm<sup>2</sup>で10分間とした。

ここに用いた金型は、セパレータ板のガス流路を形成するための凸部の頂面には、平均径100μm以上の凸部を設け、これにより凹凸部を設けている。この凹凸部の凹部は逆円錐台形状、凸部は円錐形状とした。得られたセパレータ板cは、外寸が20cm×32cm、厚みが1.3mm、ガス流路および冷却水流路の深さが0.5mmであった。ガス流路用溝部の底面には、金型形状が転写され、平均径100μm以上の凹部を有する凹凸が形成された。

このようにして作製したセパレータ板を用い、実施例1と同様にして100セル積層の電池スタックを作製した。締結圧はセパレータ板の面積当たり15kgf/cm<sup>2</sup>とした。

この電池を実施例1と同条件下で連続発電試験を行ったところ、8000時間以上にわたって約14.3kW(64V-224A)の電池出力を維持した。

### 比較例3

外寸が20cm×32cm、厚みが1.6mmのアモルファスカーボン板に、実施例1と同一の形状となるよう切削加工を施した。さらに、ガス流路の底面に、機械加工により、平均径50μm以上の凹凸を設け

てセパレータ板  $c'$  を得た。

この電池を実施例 1 と同条件で連続発電試験を行ったところ、初期 10 分間程度は約 14 kW (62 V - 224 A) の電池出力を発生した。しかし、約 10 分経過後から、特に両端近辺の電池の電圧が変動を始め、両端近傍の電池に濡れすぎによるフラッディング現象が確認された。また、発電電圧が 0 V 以下まで変動するセルが発生し、運転を継続することが不可能となった。そこで、用いたセパレータ板の水に対する濡れ性を調べたところ、元の平滑なアモルファスカーボン板に比べて、機械加工により平均径 50  $\mu$ m 以上の凹凸を設けたことによって、撥水性が大きくなっていることが確認された。アモルファスカーボン板の水に対する接触角は、元々 90 ° より大きいため、セパレータ板表面に凹凸を設けることで、撥水性を向上させる結果になってしまったのである。

#### 実施例 4

まず、外寸が 20 cm  $\times$  32 cm、厚みが 0.1 mm グラスファイバーを混入し補強した液晶ポリマー製の板を準備した。この板に、図 3 で示したように、酸化剤ガス、燃料ガスおよび冷却水のマニホールド穴、ガス流路を形成するための凹部孔、および多数の貫通穴を形成した。

次に、人造黒鉛粉末（平均粒径約 10  $\mu$ m）および繊維状グラファイト（平均直径 50  $\mu$ m、平均長 0.5 mm）を、10 % 過酸化水素水溶液の中に投入し、10 分間攪拌した後、蒸留水で十分に洗浄した。この処理後の人造黒鉛粉末および繊維状グラファイトの表面を分析したところ、カルボニル基およびヒドロキシ基が確認された。

上記の酸化処理した人造黒鉛粉末 50 重量部、および繊維状グラファイト 38 重量部に、熱硬化性フェノール樹脂 12 重量部を押し出し混練機で混練した。これをガス流路用溝および冷却水流路用溝を成形するた

めの加工を施した金型に投入した。このとき、あらかじめ穴開け加工を施した液晶ポリマー板を金型間に挟み、前述の混練物をホットプレスした。ホットプレス条件は、金型温度 $150^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $80\text{ kg/cm}^2$ で5分間とした。その結果、図2に示した構成と実質的に同一構成のセパレータ板を得た。セパレータ板の周縁部およびマニホールド穴周辺部には、ガスシール用凸部分には、ガス流路用リブと同じ厚みである $0.5\text{ mm}$ 厚みのブチルゴムで形成した。

得られたセパレータ板dは、外寸が $20\text{ cm} \times 32\text{ cm}$ 、厚みが $1.1\text{ mm}$ 、ガス流路および冷却水流路の深さが $0.5\text{ mm}$ である。

このようにして作製したセパレータ板を用い、実施例1と同様にして100セル積層の電池スタックを組み立てた。締結圧はセパレータ板の面積当たり $15\text{ kgf/cm}^2$ とした。

この電池を実施例1と同条件下で連続発電試験を行ったところ、8000時間以上にわたって約 $14.3\text{ kW}$  ( $64\text{ V} - 224\text{ A}$ )の電池出力を維持した。

本実施例の電池は、導電性セパレータ板の主体が高強度の液晶ポリマーで構成されているため、特に振動や衝撃に強いものとなった。従来のカーボン製のセパレータ板で構成した電池を $2\text{ m}$ の高さから落下させると、平均で約10回程度で、セパレータ板にひびが入ったが、本実施例の電池は約100回の落下試験の後も、締結部分のロッドが緩む以外、回復不能の破損はなかった。

上記の各実施例および比較例のセパレータ板の物理特性、および同セパレータ板を用いた燃料電池の実施例1と同条件下での無負荷時の開放電圧および内部抵抗の比較を表1に示す。



表 1

セパレータ板	厚み方向の導電性 ( $\Omega \text{ cm}$ )	密度 ( $\text{g/ml}$ )	気体透過度 ( $\text{mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ )	曲げ強度 ( $\text{MPa}$ )	電池の特性	
					無負荷時 開放電圧 ( $\text{V}$ )	内部抵抗 ( $\text{m}\Omega$ )
a	$5 \times 10^{-3}$	1.98	$2.1 \times 10^{-17}$	70	96	約45
a'	$1.8 \times 10^{-3}$	1.85	$1.8 \times 10^{-13}$	35	95	約90
b	$4 \times 10^{-3}$	1.5	$1.8 \times 10^{-18}$	100	96	約50
b'	$4 \times 10^{-3}$	1.5	$1.8 \times 10^{-18}$	100	96	約50
c	$5 \times 10^{-3}$	1.98	$2.1 \times 10^{-17}$	70	96	約40
c'	$4 \times 10^{-3}$	1.5	$1.8 \times 10^{-18}$	100	96	約50
d	$1.0 \times 10^{-3}$		$2.5 \times 10^{-18}$		96	約55

## 実施例 5

本実施例では、図1に示す構造の単電池を用いて燃料電池を組み立てる。高分子電解質膜として、ナフィオン膜（デュポン社製）を用いる。ここで、セパレータ板は、カーボン粉末とフェノール樹脂を混合したものを金型に入れ、加熱しながら圧縮成形して得られたものである。

ここで、図5にセパレータ板の概略を示す。セパレータ板50は、カソード側に、酸化剤ガスの入り口側マニホールド穴51aおよび出口側マニホールド穴51bを有し、両マニホールド穴を連絡する凹部52に、複数の平行なリブ53が設けられ、これによって複数のガス流路溝54が形成されている。この例では、端のガス流路を除き、流路内の下流側に突起55を設けている。この突起55によって、流路54は、下流側が上流より幅の狭い2つの流路54'に分岐している。このようにして下流側のガス流路溝の本数を上流側より多くしている。

このような構成にすると、飽和状態に加湿した反応ガスの水分と、燃料電池の発電に際し生成された生成水が、セパレータ板50の下流側のガス流路溝に水滴として付着しても、ガス流路溝の下流側は断面積が小

さく、ガス流量が増大しているために、水滴がガス流路溝に留まることはない。

図5では、酸化剤ガスのマニホールド穴のみを示しているが、燃料ガスのマニホールド穴および冷却水のマニホールド穴が形成され、それに応じて燃料ガスの流路または冷却水の流路が形成されることは言うまでもない。実施例6および7においても同様である。

#### 実施例6

本実施例においては、まずカーボン粉末およびフェノール樹脂の混合物を金型に入れ、加熱しながら圧縮成形して、図5に示す構造であるが、突起を有しないセパレータ板を作製する。ついで、アクリル樹脂および導電性フィラーの混合物を成形してガス流路内へ一体に突起55を形成する。

電池の運転に際しては、高分子電解質膜の含水状態を飽和に維持するために、飽和加湿状態で供給される反応ガス中の水分と生成水が、過飽和状態となって液化し、セパレータ板の下流側のガス流路溝に水滴として付着する可能性がある。しかし、本実施例に係る燃料電池においては、ガス流路溝の下流側では突起によってガス流路溝の断面積が小さくなってガスの流量が増大しているため、水滴はガス流路溝に留まることなく、所定の流路まで導かれる。従って、反応ガスの供給が不足する危険性が回避され、反応ガスを安定して均一に流通させることができる。

#### 実施例7

本実施例においては、実施例6と同様に、まずカーボン粉末およびフェノール樹脂の混合物を金型に入れ、加熱しながら圧縮成形して、図5に示す構造であるが、突起を有しないセパレータ板を作製する。ついで、

アクリル樹脂を成形してガス流路内へ一体に突起 56 を形成する。この突起 56 は、図 6 に示すように、下流側に向かうほど、突起部がガス流路溝を占有する面積が大きくなるようにする。この突起は、別の実施例においては、図 7 に示すように、ガス流路溝の底面からの高さ  $L_2$  をセパレータ板の集電部であるリブの高さ  $L_1$  より低くする。

このように、ガス流路溝の下流側では突起部によってガス流路溝の断面積が小さくなっているから、ガス流量は上流側より増大する。このため、水滴はガス流路溝に留まることなく、所定の流路まで導かれ、反応ガスの供給が不足する危険性が回避される。

#### 実施例 8

本実施例では冷媒流路を内部に有するセパレータ板について図 8 により説明する。

ここに用いたセパレータ板 60 は、図 1 のセパレータ板 10 a および 10 b に相当するセパレータ板 61 a および 61 b を接合したものである。ただし、セパレータ板 61 b は、冷媒の流路は有していない。セパレータ板 61 a は、一方の面に、燃料ガスのマニホールド穴 62 と 62 とを連絡するように、1 本の蛇行状のガス流路を有し、他方の面に、1 本の蛇行状の冷媒流路を有する。また、セパレータ板 61 b は、一方の面に酸化剤ガスの流路を有し、他方の面は平面である。セパレータ板のガスおよび冷媒の流路は、深さ 0.5 mm、幅 5 mm の溝で形成されている。両セパレータ板をそれらのガス流路が外側に向くように接着剤で接合されている。接着剤は、セパレータ板の周縁部および各マニホールド穴の周縁部のみに塗布している。従って、セパレータ板 61 a と 61 b とは、中央部分では接着剤を介さずに直接接合していて、両者間の電氣的導通が保たれる。

上記の接着済みのセパレータ板 60 を、2 枚の加圧板 66 を用いて、図 8 に示すように、面圧をかけて固定する。燃料ガスおよび酸化剤ガスのマニホールド穴 62 および 63 は、加圧板 66 の内側にセットした弾性体 65 で封止されている。冷媒の一对のマニホールド穴 64 のうち、入り口側にはパイプ 67 が、また出口側にはバルブ 69 を有するパイプ 68 がそれぞれ接続されている。

まず、バルブ 69 を開いた状態で、パイプ 67 より入り口マニホールド穴 64 から、塗料として準備したポリビニルブチラール（重合度約 700）の 15% エタノール溶液を数十秒間流通させる。その後、バルブ 69 を閉じ、塗料が上部入り口まで満たされた状態のまま 30 分間放置する。ここで 30 分間放置するのは、カーボン成形体の細孔に塗料が十分含浸するのを待つためである。その後、下部のバルブ 69 を開き、冷媒流路内から塗料を排出させる。こうして流路内に塗料を塗着する。次いで、塗料の乾燥を早めるため、冷媒流路に空気を 0.5 L/分の流量で 6 時間流通させ、十分に乾燥させる。セパレータ板を相互に密着させた状態で塗料を流し込み、さらに乾燥を行うのは、2 枚の成形体を密着した状態で膜を形成させることにより、2 枚の成形体の接触部分に塗料が入り込み、電気の導通を妨害するのを極力防止するためである。

こうして冷媒の流路内面に、冷媒を透過しにくい緻密な膜を形成させたセパレータ板と、MEA とを交互に積層して 50 セルの燃料電池積層体を組み立てる。

こうして得られる燃料電池積層体では、冷媒の流路付きセパレータ板を構成するカーボン成形体に微小な間隙や細孔がある場合にも、冷媒がガス流路側に浸出することがなく、冷媒の浸出による燃料電池への好ましくない影響を防止することができる。また、長期の使用により、たとえば冷媒が金属イオン等で汚染された場合にも、冷媒の流路内面に緻密な

膜が形成されているため、汚染された冷媒がガス流路に浸み出すことがなく、MEAを構成する電解質膜の汚染による劣化を防止することができる。

#### 実施例 9

本実施例では実施例 8 と同じMEAとセパレータ板を用いる。

本実施例では、最初にMEAとセパレータ板を交互に50セル積層して燃料電池積層体を組み立て、端部の締め付け機構により、通常のスタック圧（約 $10 \text{ kg/cm}^2$ ）を加えた状態とする。この状態の燃料電池積層体全体を、図9に示すように、真空チャンバー71に入れ、冷媒の入り口72にはチューブを差し込み、その他の冷媒の出入口は塞いだ状態とした。このチューブはチャンバー外に通じておりバルブ73を介して塗料の入ったタンク74に連結されている。前記バルブ73を閉じた状態でチャンバー内をロータリー真空ポンプ75を用いて $10^{-1}$  Torr以下まで減圧した後、前記バルブを開けて冷媒の流路内が塗料で満たされるまで供給する。バルブを閉じた後5分間保持し、次いでチャンバー内を大気圧に戻し、再び5分間放置する。

このように減圧下で塗料を冷媒の流路内に満たした後、大気圧に戻すことにより、気泡等の妨害もなく、流路内のすべての面に塗料が接することになる。また、減圧下、常圧下での各5分間の放置期間中に、カーボン製セパレータ板に存在する微小な間隙部に塗料を含浸させることができる。常圧下5分間の放置後、冷媒の出口を開けて流路内部の余分の塗料を排出させ、さらにゲージ圧 $0.7 \text{ kg/cm}^2$ の圧縮空気を冷媒の入口から供給して内部に滞留している塗料を強制排出させる。その後1セルあたり $0.5 \text{ L/分}$ の空気を6時間流し、内部の塗料を完全に乾燥させる。

### 産業上の利用の可能性

本発明によれば、従来のカーボン板の切削工法に替わり、耐酸性を有するバインダーおよびカーボンの混合物からなる成形体で作ることにより、大幅なコスト低減を図ることができる。また、優れた対振動性と対衝撃性を有することから、特に電気自動車の動力源として有効である。本発明による高分子電解質型燃料電池は、セパレータ板のガス流路に生成水や加湿水が停滞してセル間のガス分配が不均一になり、性能のバラツキを招くことがなくなる。また、冷却水などの冷媒がセパレータ板のガス流路側に浸出することがなく、冷媒の浸出による燃料電池への好ましくない影響を防止することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 高分子電解質膜を挟むアノードおよびカソードを含む電解質膜－電極接合体、前記アノードに燃料ガスを供給するガス流路を有するアノード側導電性セパレータ板、前記カソードに酸化剤ガスを供給するガス流路を有するカソード側導電性セパレータ板、特定のアノード側導電性セパレータ板とカソード側導電性セパレータ板との間に形成された冷媒の流路、並びに前記各ガス流路および冷却水の流路に燃料ガス、酸化剤ガスおよび冷媒をそれぞれ供給する手段を具備する高分子電解質型燃料電池であって、前記導電性セパレータ板は、前記ガス流路の少なくとも一部に、親水性官能基を有する導電性カーボンを含むことを特徴とする高分子電解質型燃料電池。
2. 前記導電性セパレータ板が、表面の少なくとも一部に親水性官能基を有する導電性カーボンおよびバインダーを含む混合物の成形体からなる請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池用セパレータ板。
3. 前記導電性セパレータ板が、導電性カーボンおよびバインダーを含む混合物の成形体からなり、そのガス流路の少なくとも一部に親水性基を付与されている請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池用セパレータ板。
4. 前記導電性セパレータ板のガス流路の表面が、凹凸を付されて粗面化されている請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の高分子電解質型燃料電池。
5. 前記凹部または凸部が、円錐形状、多角錐形状、円錐台形状または多角錐台形状を有し、その径または幅の平均が $50\mu\text{m}$ ～ $1\text{mm}$ である請求の範囲第4項記載の高分子電解質型燃料電池。
6. 前記導電性セパレータ板が、絶縁性板、および前記絶縁性板のガス

流路を形成する凹部に形成された透孔をとおして絶縁性板の表裏で一体に連なった複数のリブからなり、前記リブ同士の間にはガス流路が形成され、前記リブが親水性官能基を有する導電性カーボンを含む成形体からなる請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池。

7. 前記導電性セパレータのガス流路を構成する溝が、途中で分岐してガス流れの下流側において上流側より溝の数が多い請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池。

8. 前記ガス流路溝が、一部に突起を有し、この突起により前記ガス流路溝が下流側において複数の溝に分割されている請求の範囲第7項記載の高分子電解質型燃料電池。

9. 前記突起部の、ガスの流通する方向に垂直な断面積が、下流側に向かうにしたがって大きくなる請求の範囲第8項記載の高分子電解質型燃料電池。

10. 前記突起部が電気伝導性である請求の範囲第8項または9項記載の高分子電解質型燃料電池。

11. 前記突起部が、前記ガス流路溝の深さより低く、前記突起部の上面部をガスが流通するようにされた請求の範囲第8～10項のいずれかに記載の高分子電解質型燃料電池。

12. 前記ガス流路溝が少なくとも下流側において撥水性を有する請求の範囲第8～11項のいずれかに記載の高分子電解質型燃料電池。

13. 前記冷媒の流路を有する導電性セパレータ板が、前記冷媒の流路の内面に冷媒不透過性の膜を有する請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池。

14. 導電性カーボンを酸化処理して、前記導電性カーボンの表面に親水性官能基を付与する工程、および前記親水性官能基を付与された導電性カーボンにバンダーを混合し、その混合物を成形して導電性セパレー



タ板を得る工程を有する請求の範囲第2項記載の高分子電解質型燃料電池用セパレータ板の製造方法。

15. 導電性カーボンおよびバインダーを含む混合物の成形体からなる導電性セパレータ板を酸化処理して、前記導電性カーボンに親水性官能基を付与する工程を有する請求の範囲第3項記載の高分子電解質型燃料電池用セパレータ板の製造方法。

16. 前記酸化処理が、酸化性雰囲気もしくは水蒸気雰囲気中での焼成、活性光線照射もしくはプラズマ処理、または酸性溶液への浸漬処理である請求の範囲第14項または15項記載の高分子電解質型燃料電池用セパレータ板の製造方法。

17. 高分子電解質膜を挟むアノードおよびカソードを含む電解質膜－電極接合体、前記アノードに燃料ガスを供給するガス流路を有するアノード側導電性セパレータ板、前記カソードに酸化剤ガスを供給するガス流路を有するカソード側導電性セパレータ板、特定のアノード側導電性セパレータ板とカソード側導電性セパレータ板との間に形成された冷媒の流路、並びに前記各ガス流路および冷媒の流路に燃料ガス、酸化剤ガスおよび冷媒をそれぞれ供給する手段を具備する高分子電解質型燃料電池の積層体を組み立てる工程、前記積層体に締結圧をかけた状態において、前記冷媒の流路に非伝導性重合体のプレポリマーを注入して流路の内面に塗着する工程を有する請求の範囲第13項記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

FIG. 1

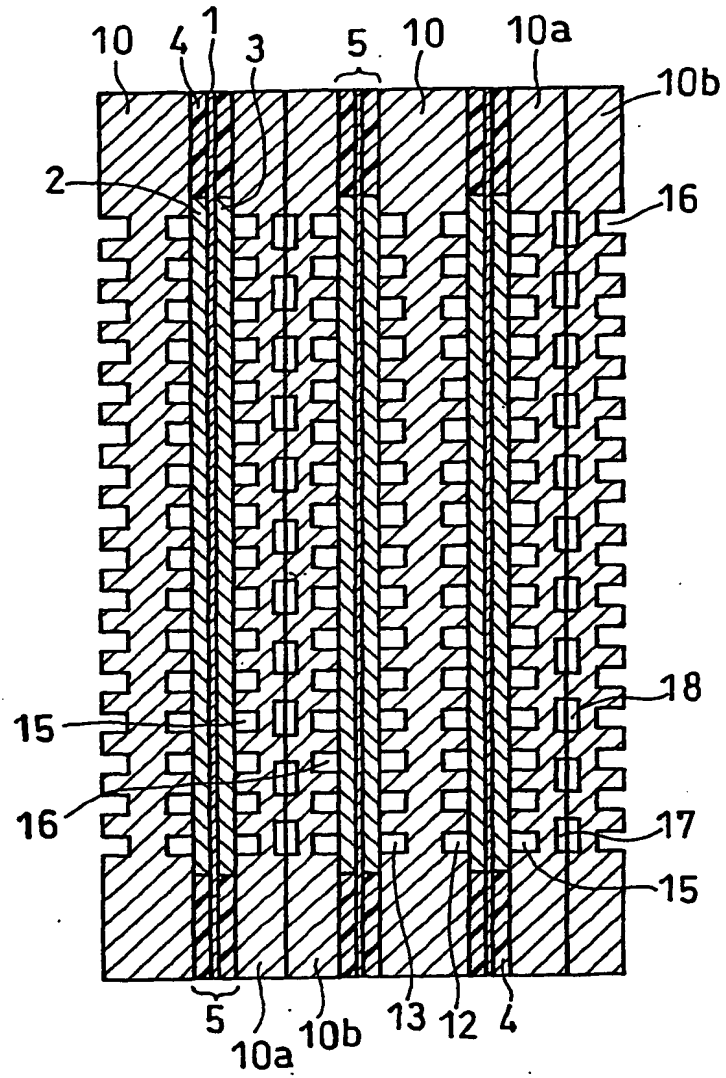
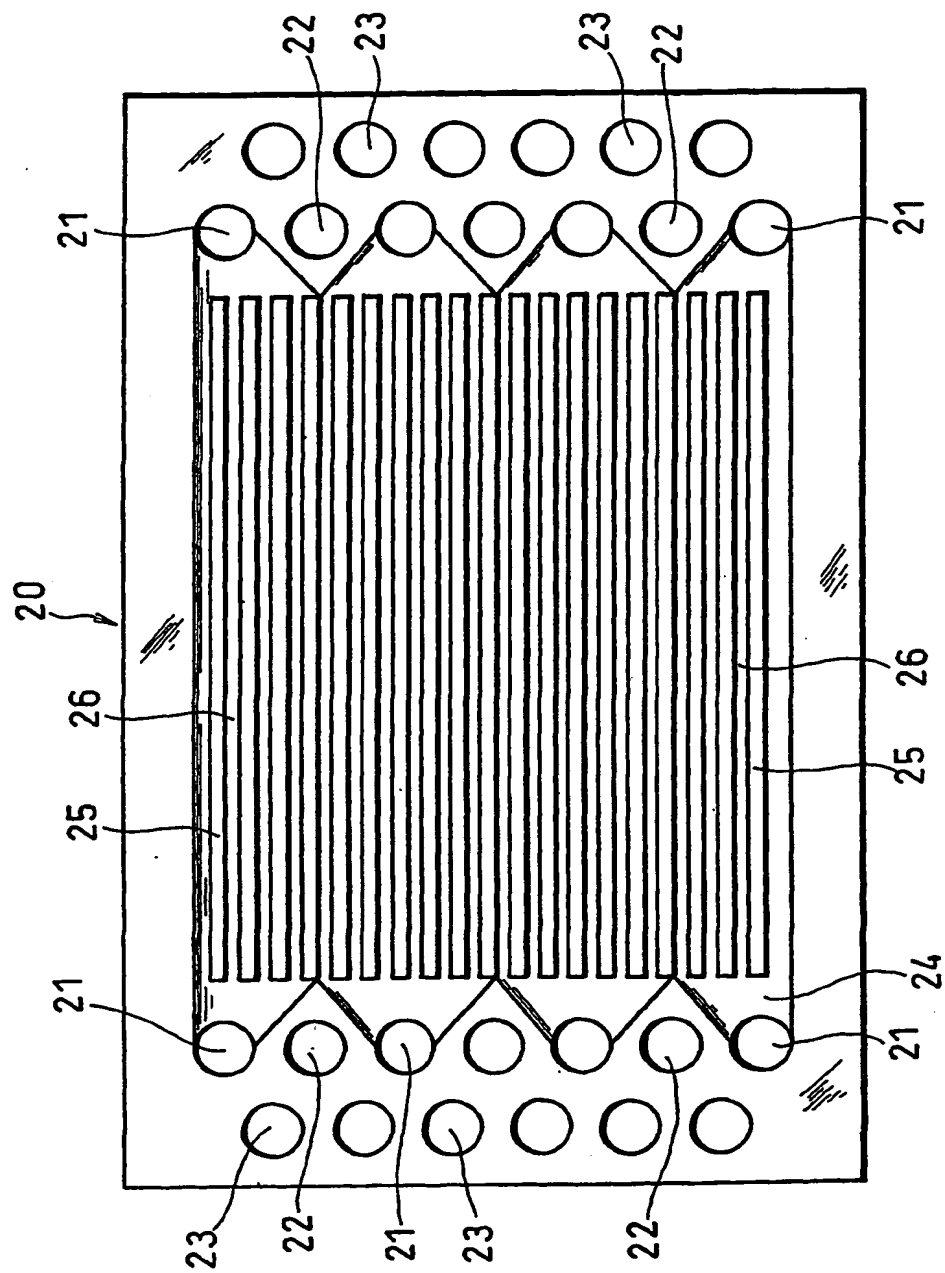


FIG. 2



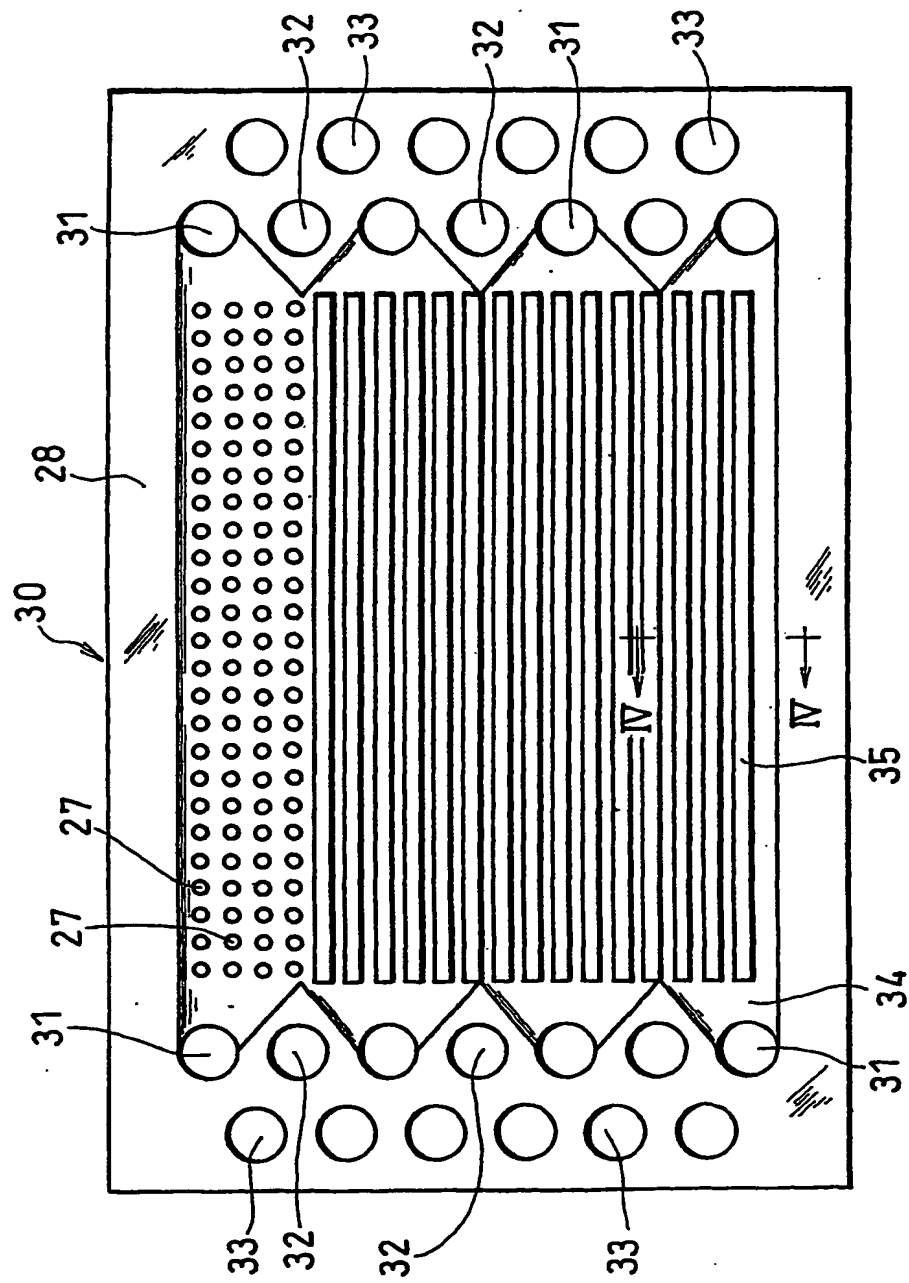
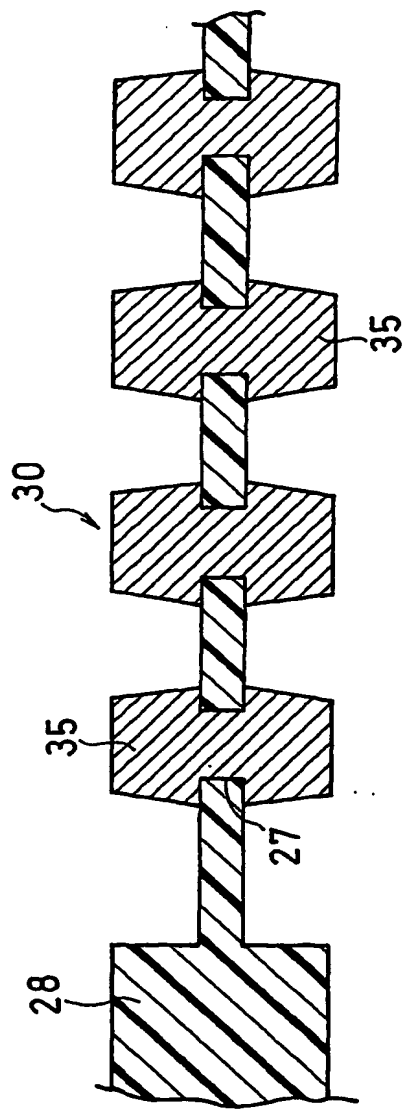
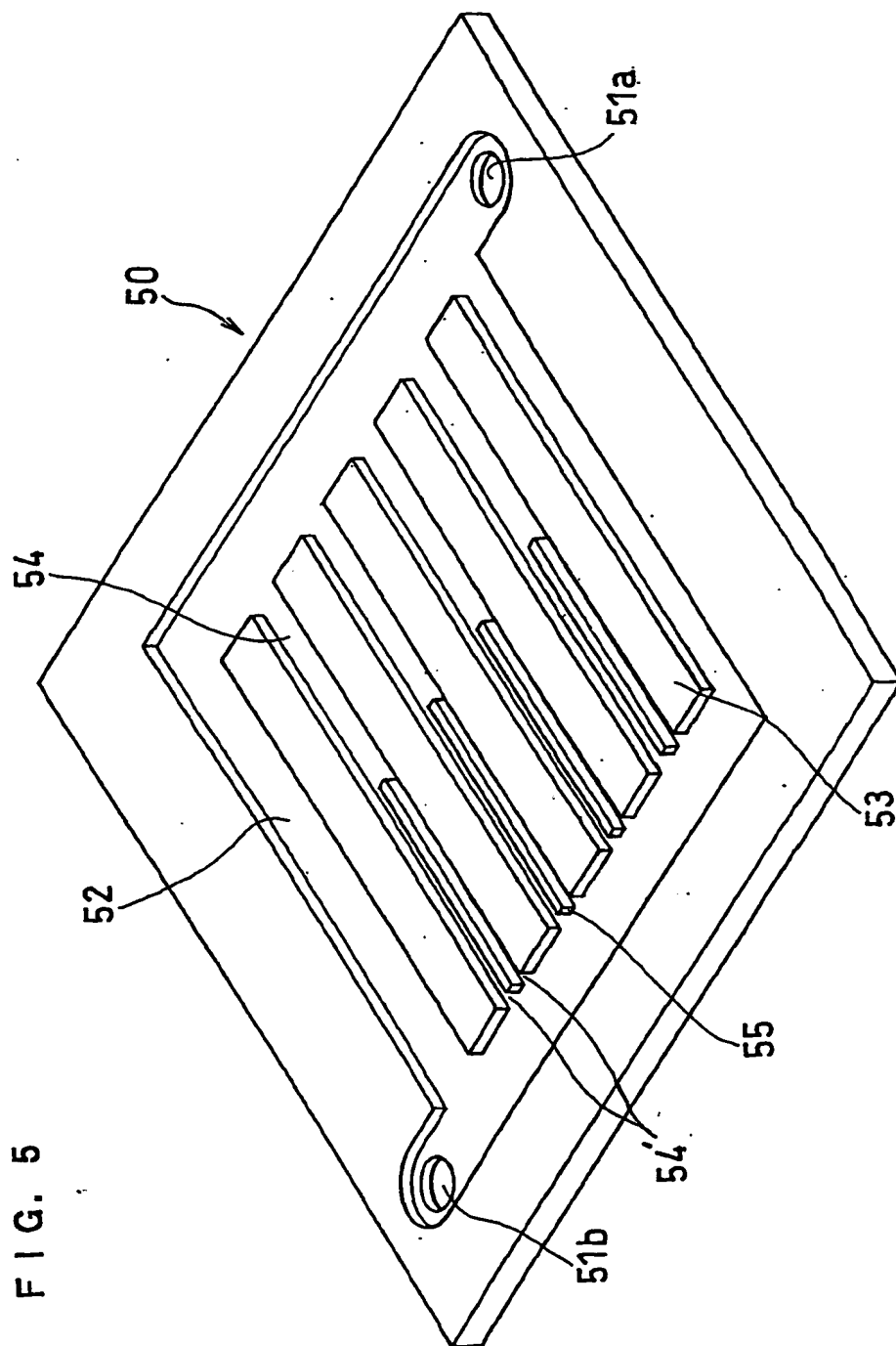


FIG. 4





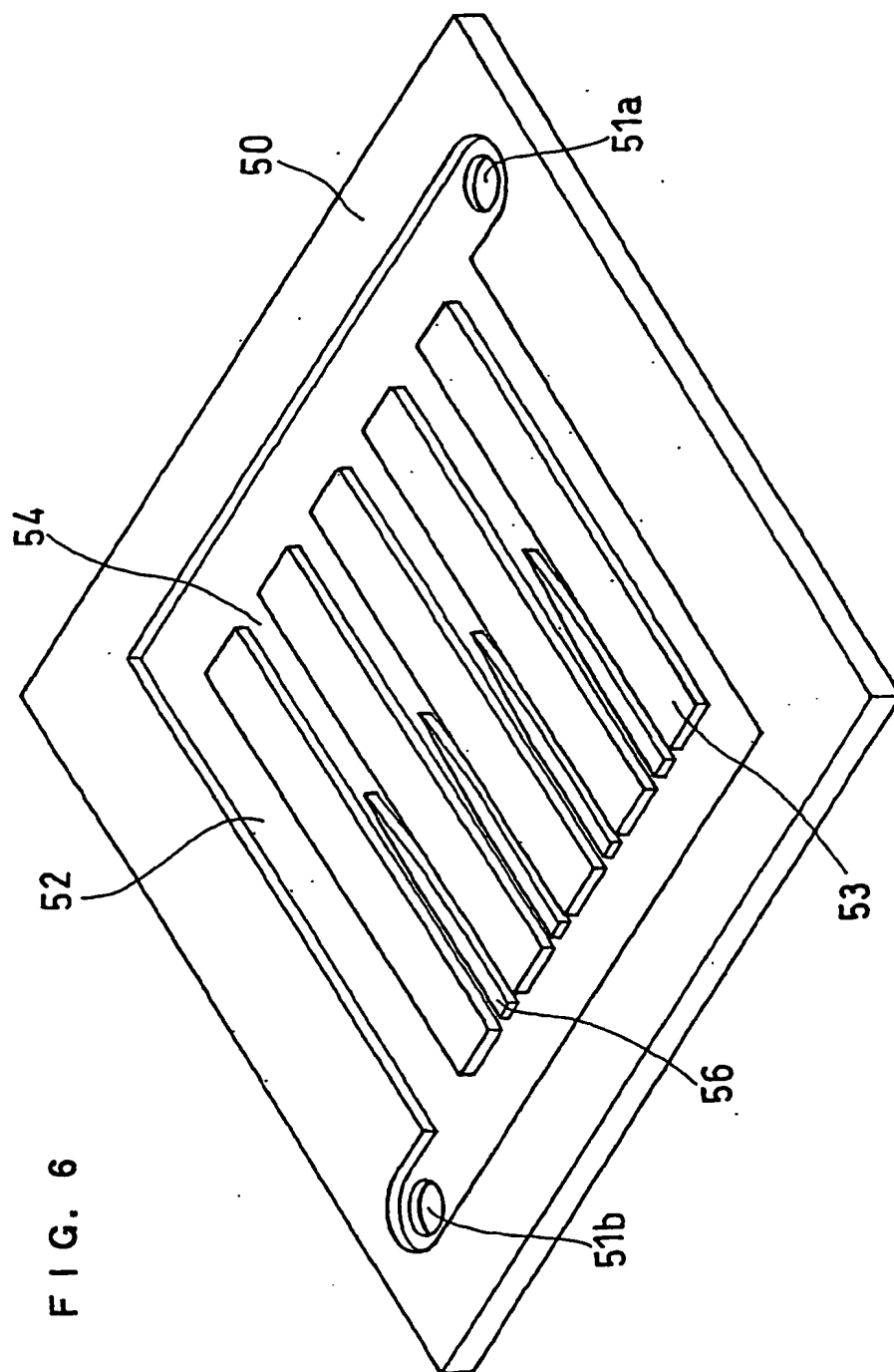


FIG. 7

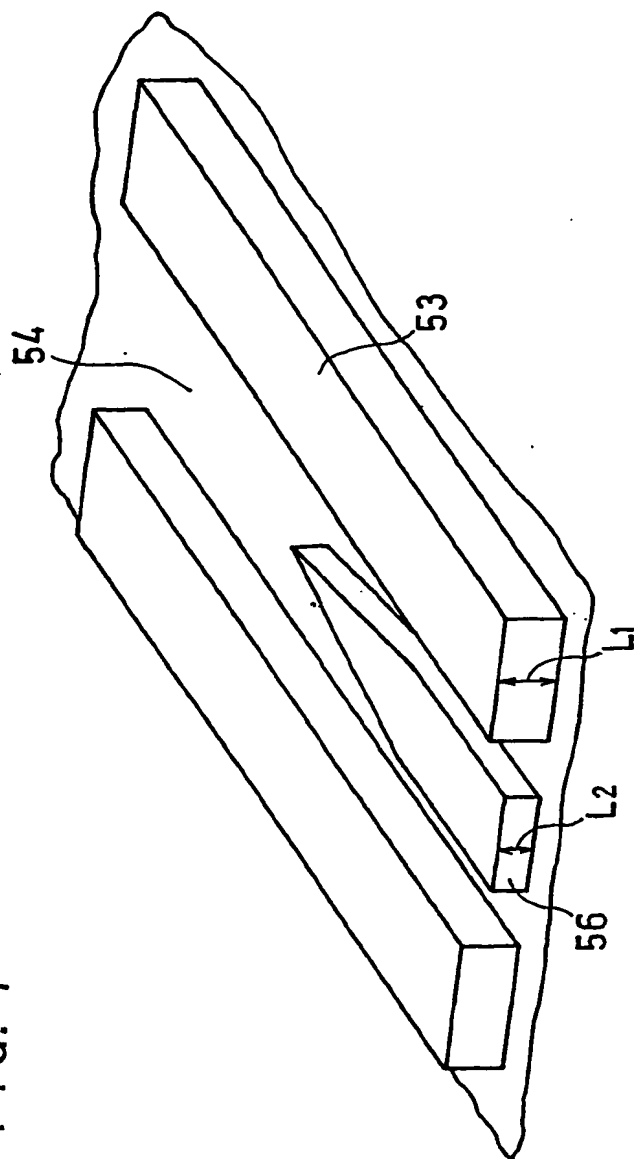




FIG. 8

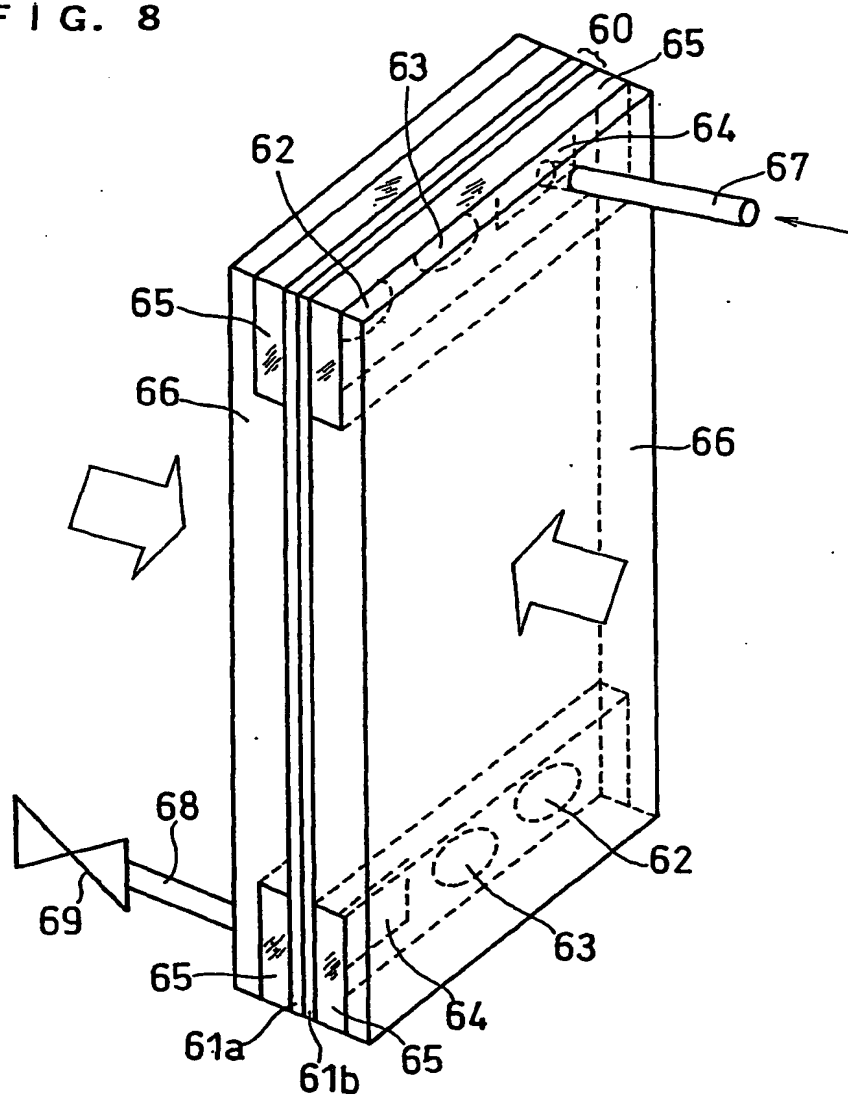
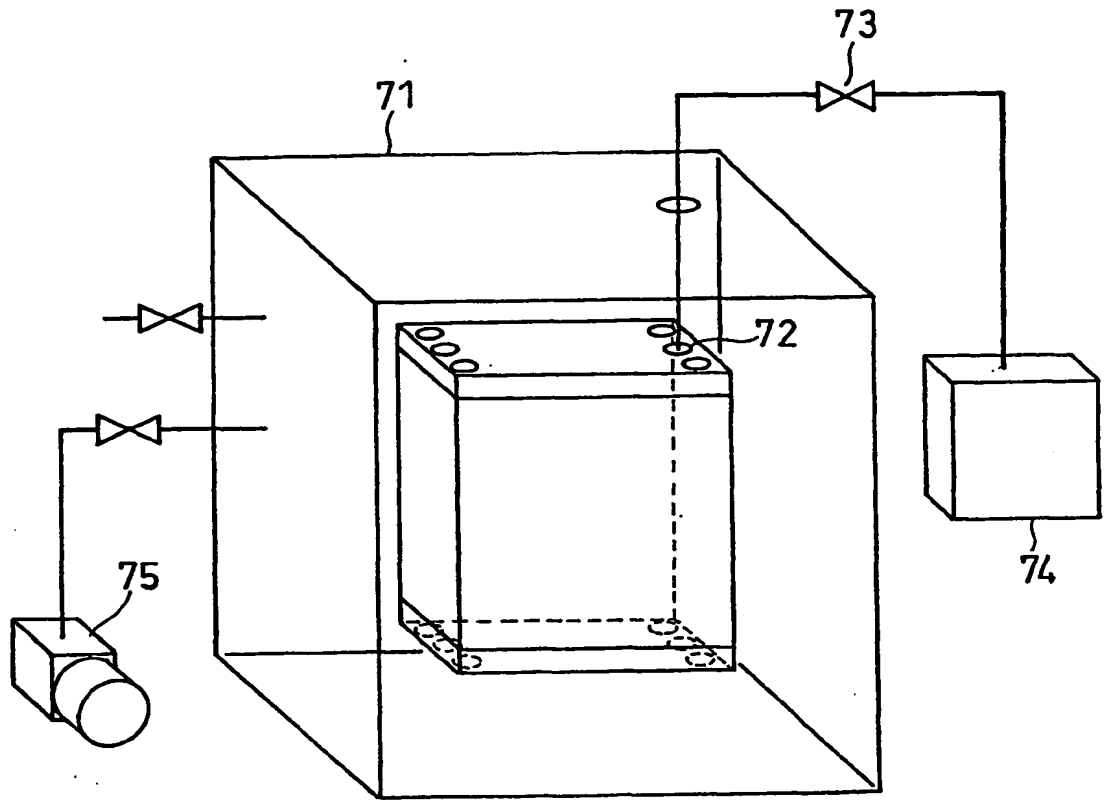


FIG. 9



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01746

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L, JOIS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO, 9405049, A1 (H POWER CORPORATION), 03 March 1994 (03.03.94),	1-16
A	Claims & JP, 8-503100, A, Claims & EP, 655167, A1	17
Y	US, 5922485, A (Fuji Electric Co., Ltd.) 13 July 1999 (13.07.99),	1-16
A	Fig. 4 & JP, 10-125338, A, Fig. 4 & DE, 19746301, A1	17
Y	JP, 7-220734, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 18 August, 1995 (18.08.95), Claims; Par. Nos. [0006] to [0010] (Family: none)	2, 14
Y	JP, 8-96820, A (Toyota Motor Corporation), 12 April, 1996 (12.04.96), Claims; Par. No. [0020]; Fig. 2 (Family: none)	4, 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
11 May, 2001 (11.05.01)

Date of mailing of the international search report  
05 June, 2001 (05.06.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01746

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 5-74469, A (Yamaha Motor Co., Ltd.), 26 March, 1993 (26.03.93), Claims; Par. No. [0007]; Figs. 1 to 4 (Family: none)	6
Y	JP, 61-256568, A (Toshiba Corporation), 14 November, 1986 (14.11.86), Claims; Fig. 1 (Family: none)	7-12
Y	JP, 11-16591, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 22 January, 1999 (22.01.99), Claims; Par. No. [0020] (Family: none)	12
Y A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No.28573/1985 (Laid-open No.145475/1986) (Mitsubishi Electric Corporation), 08 September, 1986 (08.09.86), Claims of Utility Model; Fig. 2 (Family: none)	13 17
Y A	JP, 4-337250, A (Toshiba Corporation), 25 November, 1992 (25.11.92), Claims; Par. Nos. [0014] to [0015] (Family: none)	13 17

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996

日本国公開実用新案公報 1971-2001

日本国登録実用新案公報 1994-2001

日本国実用新案登録公報 1996-2001

国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L, JOIS

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO, 94/05049, A1 (H POWER CORPO RATION)	1-16
A	03 March 1994 (03.03.94) see claims & JP, 8-503100, A 【特許請求の範囲】 & EP, 655167, A1	17

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.05.01

国際調査報告の発送日

05.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一

4X

2930

電話番号 03-3581-1101 内線 6725

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US, 5 922 485, A (Fuji Electric C o., Ltd.)	1-16
A	13 July 1999 (13. 07. 99) see Figure 4 & JP, 10-125338, A 【図4】 & DE, 19746301, A1	17
Y	JP, 7-220734, A (三菱重工業株式会社) 18. 8月. 1995 (18. 08. 95) 【特許請求の範囲】, 【0006】 - 【0010】 (ファミリーなし)	2, 14
Y	JP, 8-96820, A (トヨタ自動車株式会社) 12. 4月. 1996 (12. 04. 96) 【特許請求の範囲】, 【0020】, 【図2】 (ファミリーなし)	4, 5
Y	JP, 5-74469, A (ヤマハ発動機株式会社) 26. 3月. 1993 (26. 03. 93) 【特許請求の範囲】, 【0007】, 【図1】 - 【図4】 (ファミリーなし)	6
Y	JP, 61-256568, A (株式会社東芝) 14. 11月. 1986 (14. 11. 86) 特許請求の範囲, 第1図 (ファミリーなし)	7-12
Y	JP, 11-16591, A (松下電器産業株式会社) 22. 1月. 1999 (22. 01. 99) 【特許請求の範囲】, 【0020】 (ファミリーなし)	12
Y	日本国実用新案登録出願60-28573号 (日本国実用新案 登録出願公開61-145475号) の願書に添付した明細書及び 図面の内容を撮影したマイクロフィルム (三菱電機株式会社), 8. 9月. 1986 (08. 09. 86), 実用新案登録請求の範囲, 第2図 (ファミリーなし)	13
A		17
Y	JP, 4-337250, A (株式会社東芝) 25. 11月. 1992 (25. 11. 92) 【特許請求の範囲】, 【0014】 - 【0015】 (ファミリーなし)	13
A		17